

## ⑪公開特許公報(A)

平4-43570

⑫Int. Cl.

H 01 M 10/12

識別記号

府内整理番号

M 8939-4K

⑬公開 平成4年(1992)2月13日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

## ⑭発明の名称 密閉形鉛蓄電池の製造方法

⑮特願 平2-150921

⑯出願 平2(1990)6月8日

⑰発明者	小池 喜一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰発明者	佐野 昭彦	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰発明者	吉野 晴美	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰出願人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑰代理人	弁理士 栗野 重孝	外1名	

## 明細書

## 1、発明の名称

密閉形鉛蓄電池の製造方法

## 2、特許請求の範囲

- (1) 正極板、負極板、セパレータに電解液を保持させ、遊離液が存在しない程度に電解液量を制限した密閉形鉛蓄電池であって、初期充電または電極化成終了後、50℃～80℃の雰囲気で放置後、室温で補充電する密閉形鉛蓄電池の製造方法。
- (2) 50℃～80℃の雰囲気で放置する期間が、10日間以下である請求項1記載の密閉形鉛蓄電池の製造方法。

## 3、発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、ポータブル機器用として用いる密閉形鉛蓄電池の製造方法に関し、とくにその充電方法の改良に関するものである。

## 従来の技術

鉛蓄電池は他の電池と比較してエネルギー密度

が高く経済性に優れている。とくに密閉形鉛蓄電池は最近VTRなどの小形電子機器用の需要が増大し、性能も著しく向上している。密閉形鉛蓄電池に関しては、これまでに数多くの提案がなされている。その代表的なものとして電解液量を正極板、負極板、セパレータから成る極板群の孔容積と同等かもしくはそれ以下として、いわゆる遊離液(フリー液)のない状態にして、充電末期に正極板から発生する酸素ガスを負極板に吸収させて、電解液量の減少を抑制する方式が採用されている。この密閉形鉛蓄電池は、フリーな電解液がないので横にしても倒立しても漏液せず、かつ補水不要であるという特徴を持っているので、多方面に使用されている。

## 発明が解決しようとする課題

このような密閉形鉛蓄電池の充電は、化成した正極板、負極板を用いる場合には、極板群に電解液を注入後初期充電を行う方法、または示化成極板を用いる場合には、電解液を注入後、電極化成を行なう方法が一般的である。

## 特開平4-43570 (2)

この初期充電あるいは電極化成後、一定量放電し、その放電電圧測定を行う容量検査、および容量検査の放電量分を充電する補充電を行った後、製品として出荷されている。

しかし、このような状態で出荷された密閉形鉛蓄電池は、正極板中に不安定な二酸化鉛（主に $\alpha-\text{PbO}_2$ ）が多量に存在し、その多くは、放置の初期段階に分解して充電されにくい粗大な硫酸鉛の結晶を生成するので、自己放電量が多く、容量低下が大きい。

この粗大な硫酸鉛の結晶は、電解液が充分存在する状態で再充電されれば、安定な二酸化鉛（ $\beta-\text{PbO}_2$ ）になり、再び放置しても、二酸化鉛の分解による自己放電量は減少するが、電解液量を制限している密閉形鉛蓄電池では、充電されにくく、特に一般的に用いられている定電圧充電方式では、正極板に比べて自己放電の少ない負極板の充電状態によって、充電電流が制限されるため、正極板が充電不足になり、長時間充電あるいは、定電流での過充電を行わないと、長期放電し

試験に用いた密閉形鉛蓄電池は、正極板、負極板とともに板状態で化成後、正極板1枚、負極板1枚およびガラス繊維よりなるセパレーターで構成した板群を電槽に入れ封口後、電解液の稀硫酸を注入して初充電することにより6V 2.0Ahのものを作成した。

この電池の電槽には、ポリエチレン（PE）よりなる枠体で板群周囲を囲み、板群の両面をPEフィルムとブリキ板をラミネートした集電板で押さえ、枠体とブリキ板のPEフィルム面を溶着し封口したものを用い、従来のABS樹脂電槽に比べて、高温で使用しても変形しにくい構成とした。

次に、初充電した電池を、25°Cで長期放置する電池と、40°C、50°C、60°C、70°Cまたは80°Cの各温度で2~10日間放置後、取り出して、0.2Aで5時間補充電し完全充電状態にして25°Cで長期放置する電池に区別した。25°Cで長期充電した電池は、2週間~1ヶ月ごとに0.2A放電での残存容量および7.35V定電圧

た場合に電池の容量が回復しないという問題点があった。

本発明は、上記問題点を解決するもので放置中の自己放電量を減少させ、また容量回復性を向上させた密閉形鉛蓄電池の製造方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

このような課題を解決するため本発明の密閉形鉛蓄電池の製造方法は、初期充電または電極化成終了後、50°C~80°Cの雰囲気で10日間以下の放置の後、室温で補充電するものである。

## 作用

この構成により本発明の密閉形鉛蓄電池の製造方法では、初充電または電極化成終了後の密閉形鉛蓄電池50°C~80°Cで放置することにより、正極板中の不安定な二酸化鉛を急速に分解させてから補充電し、安定な二酸化鉛に変えるものである。

## 実施例

以下、本発明の一実施例による密閉形鉛蓄電池の製造方法について図面をもとに説明する。

充電を6時間行った後の回復容量を6ヶ月間測定し、前記40°C、50°C、60°C、70°Cまたは80°Cの高温放置との容量特性の変化を比較した。

なお、高温放置期間は、放置中の開路電圧を測定し、開路電圧の低下が一定になる時間、つまり分解しやすい $\alpha-\text{PbO}_2$ が無くなるまでとし、各温度別に設定して、この時の自己放電量を充分に補なうため、0.2Aで5時間の補充電を行っている。

第1図には、高温放置を行わないで25°Cで長期放置した電池Aと、40°Cで10日間放置した電池B、50°Cで6日間放置した電池C、60°Cで4日間放置した電池D、70°Cで3日間放置した電池E、さらには、80°Cで2日間放置した電池Fのおのおのを補充電後、25°Cで長期放置した時の残存容量を示した。

第2図には、第1図の残存容量を測定し、回復充電を行った後の回復容量特性を示した。

高温放置を行わないで長期放置した電池Aで

## 特開平4-43570 (3)

は、放電初期の容量低下が大きく、また長期放置時の容量ばらつきが大きく、回復容量の低下も大きい。この電池の正極板表面などには、充電しても粗大な硫酸鉛の結晶が残存していた。

しかし、高溫放置を行った後補充電し25℃で長期放置した電池B～Fでは、放電時の容量低下、ばらつきが少なく、また回復容量の低下も少ないが、高溫放置温度が40℃の電池Bでは、その効果が少なく、長期放電時の容量ばらつき、回復容量の低下が大きく高溫放置温度は、50℃以上が望ましい。このように、高溫放置温度が高いほど、長期放電時の容量低下が少なく、容量回復性に優れるとともに、高溫放置期間も短期間で十分な効果を得られる。

しかし、ABS樹脂を用いた電池では、60℃～70℃でガラス変形に対して限界であり、また、PE樹脂と金属材料を複合化した電池などでは、80℃～90℃まで可能であるが80℃を越えると、負極板の自己放電が急激に増加するので、高溫放置の実用限界は70℃～80℃である。

に、高溫に放置し不安定な $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>を短時間で分解させ、充電されやすい微細な硫酸鉛にして補充電し、安定な $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>に変換することにより長期放電中の自己放電量が減少し、また充電されにくい粗大な硫酸鉛が生成しないので回復容量も向上すると考えられる。

上述のように本発明の密閉形鉛蓄電池の製造方法により製造した電池は、充電後短時間の高溫放置を行うことにより、長期間放置されても容量回復の信頼性が高いので、その工業的価値は極めて大きい。

## 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例による密閉形鉛蓄電池の製造方法により製作した電池の40℃～80℃の温度範囲の中の各温度で放電後補充電した後の長期放置後と、高溫放置を行わないで25℃で長期放置後の電池の残存容量率の比較を示すグラフ、第2図は第1図の残存容量測定後、回復充電した時の回復容量率を示すグラフ図である。

代理人の氏名 井理士 粟野重幸 ほか1名

この試験は、化成板を用いた電池についてのみ説明しているが、電槽化成した電池でも同様な効果が得られ、サイクル寿命特性などについても確認している。

また、高溫放置後、残存容量検査を実施すれば気密不良や内部ショートなどによる容量低下の異常も検出可能である。

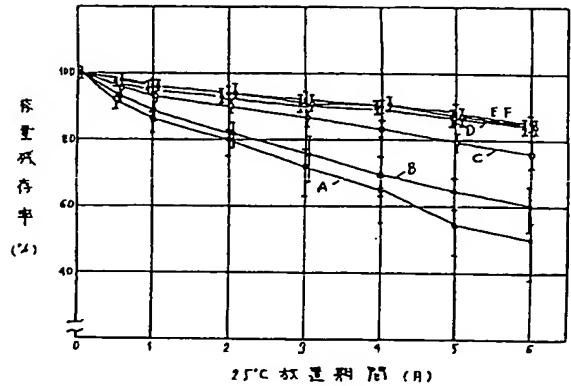
## 発明の効果

以上の実施例の説明で明らかのように、本発明の密閉形鉛蓄電池の製造方法により製造した電池においては、長期放置しても容量低下およびそのばらつきも少なく、また容量回復性に優れている。

この理由として次のことが考えられる。

初充電または電槽化成後に生成する正極活性物質の二酸化鉛は、不安定で分解しやすい $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>が多く、この $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>が室温で徐々に分解すると粗大な硫酸鉛の結晶を生じ、充電しても活性なPbO<sub>2</sub>にもどりにくないので長期放置後の容量低下や回復容量の低下が発生する。このため、長期放置前

第1図



特開平4-43570 (4)

第2図

